

Requested Patent: DD289056A5

Title: ;

Abstracted Patent: DD289056 ;

Publication Date: 1991-04-18 ;

Inventor(s):

KAHLERT ERWIN (DE); LIER WERNER (DE); BRAND FRIEDRICH (DE); FRITSCH
ROLAND (DE); KREIS JOHANNES (DE); STURM CHRISTIAN (DE); KIESSMANN
HANS-GEORG (DE); SALEWSKI GUENTER (DE); SALZMANN JOACHIM (DE) ;

Applicant(s): ZEITZ HYDRIERWERK (DE) ;

Application Number: DD19890334498 19891113 ;

Priority Number(s): DD19890334498 19891113 ;

IPC Classification: C09J195/00; C08L95/00 ;

Equivalents: ;

ABSTRACT:



(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 289 056 A5**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 09 J 195/00
C 08 L 95/00

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 09 J / 334 498 0	(22)	13. 11. 89	(44)	18. 04. 91
------	-----------------------	------	------------	------	------------

(71)	VEB Hydrierwerk Zeitz, O - 4900 Zeitz 2, DE
(72)	Kahlert, Erwin, Dr. Dipl.-Chem.; Kreis, Johannes, Dr. Dipl.-Chem.; Brand, Friedrich, Dr. Dipl.-Chem.; Salsowski, Günter, Dipl.-Chem.; Lier, Werner, Dr. Dipl.-Chem.; Salzmann, Joachim, Dipl.-Ök.; Kießmann, Hans-Georg, Dipl.-Ing.; Fritsch, Roland, Dipl.-Ing.; Sturm, Christian, Dipl.-Ing., DE
(73)	VEB Hydrierwerk Zeitz, O - 4900 Zeitz 2; Bau- und Montagekombinat Erfurt, Am Steinplatz, O - 5025 Erfurt, DE

(54)	Verfahren zur Herstellung eines Klebstoffes
------	---

(55) Klebstoff; polymermodifiziertes Bitumen; Polybutadiene; Schwefel

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Klebstoffes aus polymermodifiziertem Bitumen zur Verklebung von bituminösen oder hochpolymeren vorgefertigten Dichtungsmaterialien für den Bauten- und Korrosionsschutz. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung eines Klebstoffes gelöst, bei dem eine Vormischung aus 67 bis 98 Masseteile Bitumen, 1,8 bis 30 Masseteile Polybutadienen und 0,2 bis 3 Masseteile Schwefel bei 120 bis 140 °C durch Rühren hergestellt und vor der Verarbeitung bei 160 bis 230 °C bis zu 8 Stunden gerührt wird.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines Klebstoffes aus polymermodifiziertem Bitumen, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Vormischung aus 67 bis 98 Ma.-Teile Bitumen mit Erweichungspunkten von 35 bis 90°C und Gehalten an Harzen von mindestens 25 Ma.-Teile in % mit 1,8 bis 30 Ma.-Teile Polybutadienen mit numerischen Molmassen von 2000 bis 10000, Jodzahlen von 350 bis 450 g J/100g und Viskositäten bei 20°C von 1 bis 250 Pa · s und 0,2 bis 3,0 Ma.-Teile Schwefel bei 120 bis 140°C durch Rühren hergestellt und vor der Verarbeitung auf 160 bis 230°C erwärmt und bis zu 8 Stunden gerührt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Gesamtmenge oder eine Teilmenge des Schwefels unmittelbar vor der Verarbeitung in die vorgewärmte Vormischung zugegeben wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß bis zu 75 Ma.-Teile in % des Bitumenanteils harzreiche Kohlenwasserstoffgemische, wie schwere Vakuumdestillate und bzw. oder Rückstände der Erdölverarbeitung und bzw. oder Pech oder Teere der Stein- oder Braunkohlenverarbeitung einzeln oder im Gemisch sind.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß bis zu 50 Ma.-Teile in % des Polybutadienanteils hochmolekulare Synthetikgumme mit numerischen Molmassen von über 20000 sind.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Klebstoffes aus polymermodifiziertem Bitumen zur Verklebung von bituminösen oder hochpolymeren vorgefertigten Dichtungsmaterialien für den Bauten- und Korrosionsschutz.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Bituminöse Heißklebstoffe werden im großen Umfang zur Verklebung von bituminösen Dichtungsmaterialien verwendet. Teilweise gelingt auf diese Art auch das Verkleben von Materialien aus Hochpolymeren. Da in vielen Fällen der Klebeeffer zu gering ist, werden für diese Materialien meistens auch Klebstoffe aus Polymeren eingesetzt. Es ist auch bekannt, mit nichtvernetzten Polymeren compoundingierte Bitumen als Klebstoffe zu verwenden.

Gute Ergebnisse beim Verkleben werden den mit thermoplastischen Kautschuken vermischten Bitumen nachgewiesen. Ebenso werden gute Klebeeigenschaften von Compounds aus Bitumen mit nichtvernetzten Styren-Butadien-Kautschuken, besonders von ölgestreckten Tieftemperaturkautschuken mit numerischen Molmassen von über 20000 erreicht. Zur Herstellung derartiger Compounds sind jedoch langwierige und energieaufwendige Knetverfahren notwendig.

Da thermoplastische Kautschuke nicht allgemein verfügbar sind, fehlt es an technischen Lösungen zur Herstellung von Klebstoffen aus Bitumen und Elastomeren in einfachen Herstellungs- und Anwendungsverfahren.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Herstellungsverfahren für einen Klebstoff aus Bitumen und Elastomeren. Die Herstellung soll mit möglichst geringem technischem Aufwand möglich sein. Der Klebstoff soll neben bituminösen vorgefertigten Materialien auch eine möglichst breite Palette von Hochpolymeren dauerhaft und fest verkleben.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung eines Klebstoffes aus Bitumen, Polybutadienen und Schwefel zu entwickeln.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung eines Klebstoffes gelöst, bei dem eine Vormischung aus 67 bis 98 Ma.-Teile Bitumen mit Erweichungspunkten von 35 bis 90°C und Gehalten an Harzen von mindestens 25 Ma.-Teile in %, 1,8 bis 30 Ma.-Teile Polybutadienen mit numerischen Molmassen von 2000 bis 10000, Jodzahlen von 350 bis 450 g J/100g und Viskositäten bei 20°C von 1 bis 250 Pa · s und 0,2 bis 3,0 Ma.-Teile Schwefel bei 120 bis 140°C durch Rühren hergestellt und vor der Verarbeitung bei 160 bis 230°C bis zu 8 Stunden gerührt wird.

Nach einem weiteren Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Gesamtmenge oder eine Teilmenge des Schwefels unmittelbar vor der Verarbeitung in die vorgewärmte Vormischung zugegeben.

Bis zu 75 Ma.-Teile in % des Bitumenanteils können durch harzreiche Kohlenwasserstoffgemische, wie schwere Vakuumdestillate und bzw. oder Rückstände der Erdölverarbeitung und bzw. oder Pech oder Teere der Stein- oder Braunkohlenverarbeitung einzeln oder im Gemisch sein.

Weiterhin können bis zu 50 Ma.-Teile in % des Polybutadienanteils hochmolekulare Synthetikgumme mit numerischen Molmassen von über 20000 sein.

Die nach diesem Verfahren hergestellten polymermodifizierten bituminösen Stoffe mit vernetzten Kautschukanteilen besitzen die vorteilhaften gummispezifischen Eigenschaften, wie große Dehnung mit hohem Rückstellvermögen auch bei Temperaturen unter dem Gefrierpunkt, hohes Adhäsionsvermögen an bituminösen und hochpolymeren Materialien, eine hohe innere Kohäsion und eine Temperaturbeständigkeit in einem weiten Intervall.

Durch den Ersatz eines Teils des Bitumens durch harzreiche Kohlenwasserstoffe, wie schwere Vakuumdestillate der Erdölverarbeitung der Peche oder Teere der Stein- und Braunkohlenverarbeitung lassen sich die genannten Eigenschaften noch verbessern oder nach gewünschter Art modifizieren.

Ebenso können durch den Ersatz von bis zu 50 Ma.-Teilen in % des Polybutadienanteils durch hochmolekulare Synthesekautschuke mit numerischen Molmassen von über 20000 vor allem Modifizierungen des Adhäsionsvermögens an den verschiedensten Hochpolymermaterialien erzielt werden.

Erfindungsgemäß wird so verfahren, daß die Bitumenkomponente, das verflüssigte Polybutadien und der Schwefel bei 120 bis 140°C in üblichen Rührwerken homogen vorgemischt werden. Dabei treten noch keine oder nur geringfügige Vernetzungsreaktionen ein. Das so hergestellte Gemisch kann danach konfektioniert und beliebig lange gelagert werden. Vor der Verarbeitung als Klebstoff wird der vorgemischte Klebstoff unter Rühren auf 160 bis 230°C erwärmt.

Im Verlaufe der Zeit des Rührens bei diesen Temperaturen tritt eine Vernetzungsreaktion ein. Die Rührzeit ist dabei von dem Anteil und der Molmasse des Polybutadiens abhängig. Bei Einsatz von kurzkettem Polybutadien mit numerischen Molmassen von 2000 bis 3000 und geringen Anteilen muß bis zu 8 Stunden gerührt werden.

Bei numerischen Molmassen von 8000 bis 10000 und Anteilen von 15 bis 30 Ma.-Teilen beträgt die Rührzeit höchstens eine Stunde.

Die Zugabe des Schwefels kann auch zeitlich und örtlich von der Vermischung der übrigen Komponenten getrennt werden und somit auch unmittelbar vor der Verarbeitung in die Vormischung erfolgen. Das ist besonders in solchen Fällen vorteilhaft, in denen möglichst eine schnelle Verklebung mit Bildung von Klebschichten mit hoher Temperaturbeständigkeit gefordert wird.

Die nach diesen Verfahrenswegen hergestellten Klebstoffe haben ein hohes Adhäsionsvermögen an allen vorgefertigten bituminösen und an nahezu allen üblichen hochpolymeren Dach- und Dichtungsmaterialien. Sie gleichen in ihren Eigenschaften den Compounds aus Bitumen mit thermoplastischen Kautschuken.

Die Vernetzungsreaktionen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sind überraschend, da sie ohne Vulkanisationsaktivatoren und bzw. oder -beschleunigern erfolgen. Bei den dafür eingesetzten niedermolekularen und einfach zu handhabenden Polybutadienen waren derartige Eigenschaften nicht zu erwarten.

Ausführungsbeispiele

1. In einem Rührwerk werden 90 Ma.-Teile Bitumen mit einem Erweichungspunkt von 40°C und einem Gehalt an Harzen von 38 Ma.-Teile in %, die mit Hilfe eines Gemisches aus gleichen Teilen von Benzen und Aceton in einer mit aktiviertem Aluminiumoxid gefüllten Säule durch Eluierung ermittelt wurden und 10 Ma.-Teilen Polybutadien mit einer numerischen Molmasse von 8000, einer Jodzahl von 380 g J/100 g und einer Viskosität bei 20°C von 180 Pa · s bei 130°C homogen vermischt und unter andauerndem Rühren mit 0,875 Ma.-Teilen Schwefel versetzt. Die Temperatur wird dabei ständig zwischen 120 und 140°C gehalten. Das homogenisierte Gemisch wird in Blechtrommeln abgefüllt.

Vor der Verwendung auf der Baustelle wird diese Vormischung aus den Blechtrommeln in Schmelzöfen gefüllt. Das Gemisch wird auf 180 bis 190°C erwärmt und bei dieser Temperatur unter öfter zu wiederholendem Rühren 4 Stunden lang gehalten. Das sich dabei bildende Reaktionsprodukt kann unmittelbar danach zur Verklebung von Dach- und Dichtungsbahnen verwendet werden. Das Reaktionsprodukt besitzt folgende Eigenschaften:

Erweichungspunkt R u K	75°C
Brechpunkt nach Fraaß	-17°C
Elastischer Anteil bei der Kugelziehmethode	70%
Trennkraft an polyesterverstärkter bituminöser Dichtungsbahn	20 N/cm
Trennkraft an Baufolie SBR/NBR-Kautschuk	8 N/cm
Trennkraft an EPDM-Folie	12 N/cm

2. 83 Ma.-Teile Bitumen mit einem Erweichungspunkt von 55°C und einem Gehalt an Harzen von 41 Ma.-Teilen in %, 12 Ma.-Teile Polybutadien mit einer numerischen Molmasse von 7500, einer Jodzahl von 350 g J/100 g und einer Viskosität bei 20°C von 150 Pa · s und 5 Ma.-Teile eines Kohlenwasserstoffgemisches aus hochmolekularen Vakuumdestillaten der Erdölraffination mit einem Harzgehalt von 28 Ma.-Teilen in % werden bei 135°C gemischt. Die homogenisierte Vormischung wird abgefüllt. Vor der Verwendung wird die Vormischung aufgeschmolzen, bei 120 bis 140°C mit 0,85 Ma.-Teilen Schwefel versetzt und weiter auf 160 bis 230°C erhitzt und nach einer Stunde als Klebstoff eingesetzt. Der entstandene Klebstoff besitzt folgende Eigenschaften:

Erweichungspunkt R u K	89°C
Brechpunkt	-20°C
Elastischer Anteil	90%
Trennkraft bei bituminöser Dichtungsbahn	31 N/cm
Trennkraft bei Polymerdachfolie	10 N/cm

3. Zur Herstellung der Klebstoffe werden folgende Einsatzstoffe verwendet:

Bitumen	Erweichungspunkt RuK°C	Harzanteil %
A	38	38
B	55	42
C	70	48

Polybutadien	numerische Molmasse	Jodzahl g J/100 g	Viskosität bei 20°C Pa · s
I	2 050	440	1,2
II	7 500	390	200
III	9 800	200	248

Kohlenwasserstoff- gemische	Erweichungspunkt RuK°C	Stockpunkt °C	Harzanteil %
1 Vakuumdestillat der Erdölraffina- tion	—	20	31
2 Steinkohlenteer- weichpech	42	—	33
3 Braunkohlenteer- temperaturteer	—	18	28

Aus diesen Rohstoffen werden folgende Vermischungen beim Rühren während 30 Minuten bei 120 bis 140°C hergestellt
(Angaben in Ma.-Teilen):

	Vormischung									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Bitumen										
A	—	88	90	—	—	—	—	88	88	78
B	—	—	—	80	80	80	—	—	—	—
C	78	—	—	—	—	—	44	—	—	—
Polybutadien										
I	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—
II	—	12	—	10	10	10	12	8	7	6
III	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—
Kohlenwasser- stoffgemisch										
1	—	—	—	10	—	—	44	—	—	10
2	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—
3	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—
Kautschuk										
a	—	—	—	—	—	—	—	4	—	—
b	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—
c	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6
Schwefel	2,9	0,9	0,8	1,0	1,2	1,5	1,5	0,5	0,4	0,25

Aus den auf diese Weise hergestellten Vermischungen werden durch Rühren bei den angegebenen Temperaturen
Heißklebstoffe mit den angegebenen Eigenschaften erzielt:

	Klebstoff aus Mischung Nr.									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Rührzeit h	8	5	4	3,5	3,5	3,5	4,5	2	2	2
Rührtemperatur °C	225	230	210	210	210	210	200	160	170	175
Eigenschaften d. Klebstoffes:										
Erweichungs- punkt °C	75	85	81	80	88	78	69	90	88	81
Brechkpunkt °C	-15	-18	-15	-25	-15	-16	-30	-28	-30	-30
Elastischer Anteil %	50	70	65	80	68	70	90	90	90	85
Trennkraft in N/cm bei										
Bitumenbahn	15	20	16	20	20	15	12,5	25,0	21	18
Baufolie Basis										
SBR/NBR	8	10	7	10	8	7	5,5	12	11,5	10
F lie Basis EPDM	10	12,5	9,5	12	9	8,5	7	15	16	12